

TRAITEMENT DE LA COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RENOUS CHAN, Véronique
Saint-Gobain Recherche
39, quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 18 octobre 2000 (18.10.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire VR299018 PCT	
Demande internationale no PCT/FR00/00675	Date du dépôt international (jour/mois/année) 17 mars 2000 (17.03.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input type="checkbox"/> le mandataire <input type="checkbox"/> le représentant commun
Nom et adresse SAINT-GOBAIN VITRAGE 18, avenue d'Alsace F-92400 Courbevoie FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input checked="" type="checkbox"/> le nom	<input type="checkbox"/> l'adresse <input type="checkbox"/> la nationalité <input type="checkbox"/> le domicile
Nom et adresse SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE 18, avenue d'Alsace F-92400 Courbevoie FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant:		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Sean Taylor
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RENOUS CHAN, Véronique
Saint-Gobain Recherche
39, quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers
FRANCE

RC-VR
5 MAI 2000

Date d'expédition (jour/mois/année) 27 avril 2000 (27.04.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire VR299018 PCT	
Demande internationale no PCT/FR00/00675	
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	
Date du dépôt international (jour/mois/année) 17 mars 2000 (17.03.00)	
Date de priorité (jour/mois/année) 19 mars 1999 (19.03.99)	
Déposant SAINT-GOBAIN VITRAGE etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
19 mars 1999 (19.03.99) 99/03420		FR	14 avri 2000 (14.04.00)

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Formulaire PCT/IB/304 (juillet 1998)

Fonctionnaire autorisé:

Marc Salzman

no de téléphone (41-22) 338.83.38

003249349

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PG WRL
- 9 OCT. 2000 PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

RENOUS CHAN, Véronique
Saint-Gobain Recherche
39, quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 28 septembre 2000 (28.09.00)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire VR299018 PCT		AVIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR00/00675	Date du dépôt international (jour/mois/année) 17 mars 2000 (17.03.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 19 mars 1999 (19.03.99)
Déposant SAINT-GOBAIN VITRAGE etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AU, KR, US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

CA, CZ, EP, JP, PL

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 28 septembre 2000 (28.09.00) sous le numéro WO 00/57243

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire VR299018 PCT	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00675	Date du dépôt international (jour/mois/année) 17/03/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 19/03/1999
Déposant SAINT-GOBAIN VITRAGE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☒ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

2

☐ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 G02F1/155 G02F1/153 H01M4/74

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G02F H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 874 229 A (ITO TOSHIYASU ET AL) 17 octobre 1989 (1989-10-17) le document en entier	1, 3-10, 16, 18, 20
X	WO 92 18896 A (MARTIN MARIETTA CORP) 29 octobre 1992 (1992-10-29) page 8, ligne 13 -page 11, ligne 19; figures 1,2; exemple 1 -/--	1, 3-6, 11, 14, 16-21

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stang, I

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 400 797 A (FORD MOTOR CO ; FORD FRANCE (FR); FORD WERKE AG (DE)) 5 décembre 1990 (1990-12-05)	1,4-8, 16,18-20
Y	colonne 4, ligne 49 - colonne 5, ligne 1 colonne 6, ligne 3 - ligne 17 colonne 7, ligne 38 - colonne 8, ligne 22 colonne 8, ligne 52 - colonne 9, ligne 7; figure 2 ---	2,12,13, 17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 133 (P-129), 20 juillet 1982 (1982-07-20) -& JP 57 056824 A (SHARP CORP), 5 avril 1982 (1982-04-05) abrégé ---	1,2
Y	WO 94 15247 A (SUN ACTIVE GLASS ELECTROCHROMI) 7 juillet 1994 (1994-07-07) page 14 - page 15, alinéa 1 page 17, ligne 36 - page 18, ligne 11; figure 3 ---	2,12,13
Y	WO 93 21557 A (SUN ACTIVE GLASS ELECTROCHROMI) 28 octobre 1993 (1993-10-28) page 14, ligne 6 - ligne 28 ---	2,12,13
Y	EP 0 612 826 A (DONNELLY CORP) 31 août 1994 (1994-08-31) cité dans la demande page 13, ligne 54 - page 14, ligne 46 page 3, ligne 54 - page 4, ligne 13 page 23, ligne 28 - page 24, ligne 4 page 25, ligne 36 - ligne 42; figure 1 ---	17
A	US 4 326 017 A (WILL FRITZ G) 20 avril 1982 (1982-04-20) colonne 2, ligne 5 - colonne 3, ligne 35 -----	1,21

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00675

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4874229	A	17-10-1989	US 4933050 A	12-06-1990
WO 9218896	A	29-10-1992	US 5293546 A	08-03-1994
EP 0400797	A	05-12-1990	CA 2015801 A	30-11-1990
JP 57056824	A	05-04-1982	NONE	
WO 9415247	A	07-07-1994	AU 675822 B	20-02-1997
			AU 5874394 A	19-07-1994
			BR 9307735 A	31-08-1999
			CA 2149878 A	07-07-1994
			EP 0676059 A	11-10-1995
			JP 8505242 T	04-06-1996
			RU 2117972 C	20-08-1998
			US 5724177 A	03-03-1998
			US 5757537 A	26-05-1998
WO 9321557	A	28-10-1993	US 5404244 A	04-04-1995
			AU 4048893 A	18-11-1993
			BR 9306215 A	23-06-1998
			CA 2133755 A,C	11-10-1993
			EP 0725944 A	14-08-1996
			JP 7505965 T	29-06-1995
			RU 2117971 C	20-08-1998
			US 5659417 A	19-08-1997
			US 5699192 A	16-12-1997
EP 0612826	A	31-08-1994	EP 1004649 A	31-05-2000
			JP 7070218 A	14-03-1995
			US 6002511 A	14-12-1999
			US 5910854 A	08-06-1999
US 4326017	A	20-04-1982	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : G02F 1/155, 1/153, H01M 4/74	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/57243 (43) Date de publication internationale: 28 septembre 2000 (28.09.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00675 (22) Date de dépôt international: 17 mars 2000 (17.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/03420 19 mars 1999 (19.03.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MORIN, Claude [FR/FR]; 37, rue de la République, F-92800 Puteaux (FR). BETEILLE, Fabien [FR/FR]; 11, rue Claude Fouillet, F-75017 Paris (FR). GIRON, Jean-Christophe [FR/FR]; 36, rue Traversière, F-75012 Paris (FR). (74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: AU, CA, CZ, JP, KR, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ELECTROCHEMICAL DEVICE, SUCH AS AN ELECTRICALLY CONTROLLED SYSTEM WITH VARIABLE OPTICAL AND/OR ENERGY PROPERTIES		
(54) Titre: DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE, DU TYPE SYSTEME ELECTROCOMMANDABLE A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES		
(57) Abstract <p>The invention concerns an electrochemical device, in particular an electrically controlled system with variable optical and/or energy properties, comprising at least a substrate provided with a stack of functional layers including at least one electroconductive layer A based on metal oxide(s) and at least an electrochemically active layer F. Said layer A forms part of a multicomponent electrode E associating with the layer A at least a material B more conductive than the former and/or at least a network C of conductor wires or conduction bands. The invention also concerns its uses, in particular in glazing.</p> <div data-bbox="763 1276 1435 1717"> </div> <p>(57) Abrégé L'invention a pour objet un dispositif électrochimique, notamment système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche A électroconductrice à base d'oxyde(s) métallique(s) et au moins une couche F électrochimiquement active. Ladite couche A fait partie d'une électrode multi-composante E associant à la couche A au moins un matériau B plus conducteur qu'elle et/ou au moins un réseau C de fils conducteurs ou de bandes conductrices. L'invention a également pour objet ses applications, notamment dans des vitrages. </p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE, DU TYPE SYSTEME
ELECTROCOMMANDABLE A PROPRIETES
OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES

L'invention concerne des dispositifs électrochimiques, notamment
du type de ceux comprenant au moins un substrat porteur muni d'un
empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche
électroconductrice et au moins une couche électrochimiquement active.
Sont plus particulièrement visés les systèmes électrocommandables à
propriétés optiques et/ou énergétiques variables, dans des applications à
des vitrages ou à des miroirs.

Il existe en effet une demande de plus en plus accrue pour des
vitrages dits « intelligents » dont on peut moduler les propriétés.

Ainsi, sur le plan thermique, les vitrages dont on peut moduler la
transmission/absorption dans au moins une partie du spectre solaire
permettent de contrôler l'apport solaire à l'intérieur des pièces ou
habitacles/compartiments quand ils sont montés en vitrages extérieurs de
bâtiment ou fenêtres de moyens de transport du type voiture, trains,
avion, ..., et d'éviter ainsi un échauffement excessif de ceux-ci en cas de
fort ensoleillement.

Sur le plan optique, ils permettent un contrôle du degré de vision, ce
qui permet d'éviter l'éblouissement quand ils sont montés en vitrages
extérieurs en cas de fort ensoleillement. Ils peuvent aussi avoir un effet de
volet particulièrement intéressant, aussi bien en tant que vitrages
extérieurs que s'ils sont utilisés en vitrages intérieurs, par exemple pour
équiper des cloisons intérieures entre des pièces (bureaux dans un
bâtiment), ou pour isoler des compartiments dans des trains ou des
avions par exemple.

Beaucoup d'autres applications existent : on peut par exemple
utiliser les vitrages à transmission/réflexion lumineuse variable pour faire

des rétroviseurs, pouvant s'obscurcir en cas de besoin pour éviter d'éblouir le conducteur de la voiture. On peut aussi les utiliser pour des panneaux de signalisation routiers, pour tout panneau d'affichage, par exemple afin de ne faire apparaître le dessin/le message que par
5 intermittence pour mieux attirer l'attention.

Une application particulièrement intéressante des systèmes à absorption lumineuse variable concerne les écrans de visualisation, notamment tous ceux équipant les télévisions et les matériels informatiques. En effet, ce type de vitrage permet d'améliorer le contraste
10 de l'image, notamment en prenant en compte la luminosité ambiante.

L'intérêt que peuvent susciter de tels vitrages justifie que beaucoup de systèmes aient déjà été étudiés.

Deux systèmes intéressent plus particulièrement l'invention : les systèmes viologènes et les systèmes électrochromes.

15 Les systèmes viologènes permettent de moduler la transmission ou l'absorption, essentiellement dans le domaine du visible, des vitrages qui les incorporent. Ils comprennent généralement une seule « couche active » à base de polymère, de gel ou de liquide contenant à la fois un matériau actif dit cathodique comme des molécules viologènes, et un matériau actif
20 dit anodique comme le diméthylferrocène ou les phénazines. Des exemples en sont décrits dans les brevets EP-0 612 826 et US-5 239 406.

Les systèmes électrochromes, de manière connue, comportent une couche d'un matériau électrochrome capable d'insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons et dont les états d'oxydation
25 correspondant aux états insérés et désinsérés sont de coloration distincte, un des états présentant une transmission lumineuse plus élevée que l'autre, la réaction d'insertion ou de désinsertion étant commandée par une alimentation électrique adéquate. Le matériau électrochrome, usuellement à base d'oxyde de tungstène, doit ainsi être mis au contact
30 d'une source d'électrons telle qu'une couche électroconductrice transparente et d'une source d'ions (des cations ou des anions) telle qu'un électrolyte conducteur ionique.

Par ailleurs, il est connu que pour assurer au moins une centaine de commutations, il doit être associé à la couche de matériau

électrochrome une contre-électrode capable elle aussi d'insérer de façon réversible des cations, symétriquement par rapport à la couche de matériau électrochrome, de sorte que, macroscopiquement, l'électrolyte apparaît comme un simple médium des ions.

5 La contre-électrode doit être constituée ou d'une couche neutre en coloration, ou du moins transparente ou peu colorée quand la couche électrochrome est à l'état coloré. L'oxyde de tungstène étant un matériau électrochrome cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond l'état le plus réduit, un matériau électrochrome anodique à base d'oxyde
10 de nickel ou d'oxyde d'iridium est généralement utilisé pour la contre-électrode. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde de cérium ou des matériaux organiques comme les polymères conducteurs électroniques (polyaniline...) ou le bleu de prusse.

15 On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les brevets européens EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 et EP-0 628 849.

Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

20 ➡ soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408,

25 ➡ soit l'électrolyte est une couche minérale, conducteur ionique mais isolant électroniquement, on parle alors de systèmes électrochromes « tout-solide ». Pour la description d'un système électrochrome « tout-solide », on pourra se reporter aux demandes de brevets européens EP-0 867 752 et EP-0 831 360.

30 D'autres types de systèmes électrochromes existent. On peut citer ainsi les systèmes électrochromes « tout polymère », ou deux couches électroconductrices sont disposées de part et d'autre d'un empilement comprenant un polymère à coloration cathodique, un polymère isolant électronique conducteur ionique (de H^+ ou Li^+ tout particulièrement), et

enfin un polymère à coloration anodique (comme la polyaniline ou le polypyrrole).

Enfin, il existe aussi des systèmes « actifs » au sens de l'invention qui combinent des matériaux viologènes et des matériaux électrochromes, par exemple présentant la séquence électrode conductrice / couche minérale ou polymère à propriétés électrochromes / couches (liquide, gel, polymère) à propriétés viologènes / électrode conductrice.

Ces systèmes à matériau(x) d'insertion réversible sont particulièrement intéressants en ce sens qu'ils permettent de moduler l'absorption dans un domaine de longueurs d'onde plus large que les systèmes viologènes : ils peuvent absorber de manière variable non seulement dans le visible, mais aussi, notamment, dans l'infrarouge, ce qui peut leur conférer un rôle optique et/ou thermique efficace.

Un point commun entre ces différents systèmes désignés ci-après sous le terme de systèmes « actifs » est qu'on pilote leur état de transmission/absorption en imposant une différence de potentiel à leurs bornes constituées généralement par deux couches électroconductrices enserrant la ou les couches électrochimiquement actives. Quand ces systèmes font partie de vitrages « actifs », on privilégie la transparence pour ces couches électroconductrices (ou au moins l'une d'entre elles, si l'autre est choisie telle qu'elle réfléchisse dans le visible pour une application à des miroirs). Pour choisir la nature de ces couches électroconductrices, il faut alors un matériau à la fois suffisamment conducteur et suffisamment transparent dans des gammes d'épaisseur que l'on rencontre habituellement dans le domaine des couches minces. Le choix se porte habituellement sur un matériau d'oxyde métallique dopé, comme l'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) ou l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), que l'on peut déposer sur différents substrats à chaud (notamment par pyrolyse sur du verre comme la technique CVD) ou à froid (les techniques sous vide du type pulvérisation cathodique).

Cependant, il s'est avéré que dans des épaisseurs où elles restent transparentes, les couches à base de ce type de matériau ne sont pas pleinement satisfaisantes, même si elles permettent aux systèmes actifs de fonctionner.

Insuffisamment conductrices, elles contribueraient à augmenter le temps de réponse des systèmes actifs quand on applique à leurs bornes l'alimentation électrique appropriée pour les faire changer d'état de transmission/absorption (état ci-après désigné sous le terme d'état de « coloration », même si la modification des propriétés s'opère aussi hors du domaine du visible, pour plus de simplicité).

Outre donc le fait qu'elles ralentiraient la vitesse de commutation des systèmes, (la « commutation » ou le « temps de réponse » étant la période de temps nécessaire pour que tout le système actif ait changé d'état de coloration), elles contribueraient à créer un phénomène de bord, c'est-à-dire le fait que le système change d'état de façon non uniforme dans sa surface, avec un changement de « coloration » au sens de l'invention qui est quasiment immédiat dans les zones proches des amenées de courant alimentant les couches électroconductrices, disposées en périphérie des systèmes, et qui se propage progressivement vers le centre de la surface des systèmes actifs. Or, dans certaines applications, notamment des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, l'utilisateur final souhaite généralement un temps de réponse aussi rapide que possible, et peut préférer, en outre, un changement de coloration progressive uniforme sur toute la surface du vitrage actif.

L'invention a alors pour but d'améliorer les performances des couches électroconductrices des systèmes « actifs » définis ci-dessous, tout particulièrement des vitrages « actifs » intégrant ces derniers, amélioration visant notamment leur conductivité électrique conjuguée à leur propriétés optiques.

L'invention a tout d'abord pour objet un dispositif électrochimique, notamment un système électrocommandable à propriétés énergétiques et/ou optiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche A électroconductrice à base d'oxyde(s) métallique(s) et au moins une couche F électrochimiquement active. L'invention consiste en ce que ladite couche A fasse partie d'une électrode « multi-composante » E associant à la couche A au moins un matériau B plus électroconducteur qu'elle et/ou au moins un réseau C de fils conducteurs ou de bandes conductrices.

Au sens de l'invention, on comprend par « plus conducteur » un matériau B qui, sous forme de couche, présente une résistance par « carré R » carré inférieure à celle de la couche A. Au sens de l'invention toujours, « l'association » signifie que les éléments concernés sont électriquement connectés entre eux, soit par contact direct, soit par l'intermédiaire d'éléments/couches conducteurs(trices) également.

En effet, augmenter l'épaisseur de la couche A pour en amplifier la conductivité (ce qui revient à abaisser sa résistance par carré) est une solution qui présente des limites : d'abord en termes de coût, de temps de fabrication de la couche en question, ensuite en termes d'aspect optique : à partir d'une certaine épaisseur, les couches de ce type commencent à absorber dans le visible. Or, pour des vitrages actifs tout particulièrement, selon leurs applications, on cherche généralement à assurer une transmission lumineuse maximale à l'état « non coloré ». La solution selon l'invention a alors consisté à mettre au point deux variantes, alternatives ou cumulatives, pour concilier conductivité et transparence.

Le matériau B défini plus haut peut être associé à la couche A de deux façons différentes : selon une première variante, il peut se trouver sous forme d'au moins une couche associée à A, en contact électrique avec celle-ci.

Les caractéristiques et épaisseurs des couches peuvent alors être ajustées au mieux pour que, globalement, l'électrode multi-composante qui les associe présente les niveaux de transparence et de résistance par carré requises.

Une seconde variante consiste à incorporer le matériau B dans la couche A, notamment sous forme de fibres, de particules de petites dimensions. On peut ainsi utiliser une couche A à base d'oxyde dopé, par exemple de $\text{SnO}_2:\text{F}$, que l'on dépose de façon connue par pyrolyse liquide à partir de précurseurs organo-métalliques appropriés, en ajoutant à la phase liquide contenant ces précurseurs des fibres ou particules métalliques, ou en les pulvérisant à la surface du substrat en même temps que la phase liquide (par exemple des fibres de diamètre de l'ordre de 10 μm et de longueur d'environ 1 mm). Les fibres se retrouvent dans la couche avec une distribution aléatoire, « percolant » sur la surface du

substrat ainsi revêtu. Dans ce cas de figure, l'oxyde métallique dopé de la couche A remplit aussi la fonction de fixation des fibres métalliques B.

La troisième variante consiste à combiner la ou les couches de type A avec un réseau d'éléments conducteurs, notamment à base de métal intrinsèquement plus conducteur que le matériau de type A. En fait, comme détaillé ci-après, ce réseau peut être constitué d'éléments linéaires visibles à l'œil à proximité immédiate, mais suffisamment discrets pour être compatibles avec la majeure partie des applications visées dans les vitrages pour bâtiment ou pour véhicules. Il est alors avantageux de configurer le dimensionnement et la disposition de ces éléments pour qu'ils soient le moins visibles possible. Généralement, on peut parvenir à ce que ce réseau soit quasiment indiscernable, au moins quand le système est à l'état coloré.

A noter que, dans un même système actif, ces différentes variantes sont alternatives ou cumulatives.

Le point commun entre ces variantes est que l'élément conducteur additionnel, à savoir le matériau B ou le réseau C, permet de faire franchir à l'électrode globale ainsi constituée un seuil de conductivité tel que l'on parvient à ce que l'ensemble de l'électrode soit à la même différence de potentiel quasiment en même temps, dès la mise sous tension du système, ce qui réduit significativement le temps de commutation et diminue ou même supprime le phénomène de « front de coloration » mentionné plus haut. Et ce résultat technique très intéressant ne s'obtient pas au détriment de la qualité optique du système :

- ➡ soit cet élément additionnel est lui-même peu ou pas absorbant dans le visible, car étant transparent, il ne modifie pas sensiblement l'aspect du vitrage ni la plage de transmission/absorption dans laquelle il peut varier sous l'effet d'une alimentation électrique (couche de type B),
- ➡ soit cet élément additionnel est suffisamment discret pour ne pas perturber l'esthétique globale du système actif (réseau de type C).

Avantageusement la (les) couche(s) A est (sont) à base d'oxyde métallique rendu conducteur par dopage. Il peut s'agir, notamment d'oxyde d'étain dopé, notamment avec un halogène du type fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) ou avec de l'antimoine $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, soit d'oxyde de zinc dopé par exemple

avec de l'aluminium (ZnO :Al), ou de l'étain (ZnO :Sn), ou du fluor (ZnO :F), ou de l'indium (ZnO :In). Il peut aussi s'agir d'oxyde d'indium dopé à l'étain comme l'ITO.

Avantageusement la ou les couche(s) B, selon la première variante, est (sont) essentiellement métallique(s), notamment à base d'au moins un métal noble ou à base d'un alliage contenant un métal noble du type argent Ag ou or Au ou cuivre Cu ou aluminium Al. De préférence, on choisit une couche à base d'un alliage d'argent avec un autre métal comme le nickel ou le titane. En effet, la couche se trouve ainsi beaucoup moins sensible vis-à-vis de l'oxydation, notamment quand elle se trouve en contact électrique avec des couches de matériaux électrochromes d'un système « tout-solide ». L'or est également un matériau moins sensible à l'oxydation que de l'argent pur, il est cependant moins satisfaisant sur le plan optique, il est moins neutre en transmission. La combinaison d'une couche de type A et d'une couche de type B est particulièrement intéressante : comme déjà vu, elle permet d'amplifier suffisamment la conductivité électrique de couches de type A avec des couches B peu épaisses donc pas trop perturbatrices optiquement. C'est aussi un nouveau moyen pour incorporer dans des électrodes des couches B, notamment des couches en argent, dont l'emploi posait jusque là le problème de leur protection vis-à-vis des agressions, notamment vis-à-vis d'agents oxydants. Ainsi, on va pouvoir utiliser les couches de type A pour « protéger » les couches de type B, notamment vis-à-vis de l'oxydation/de la dégradation, les couches A ayant une double fonction de protection et de conducteur électrique, voire une triple fonction, avec également une fonction optique cette fois quand on ajuste les épaisseurs des couches de type A en fonction de celles des couches de type B pour optimiser au mieux l'aspect optique de l'ensemble par interaction interférentielle entre ces diverses couches. On peut ainsi réduire, par exemple, la réflexion lumineuse induite par la couche B.

Comme mentionné plus haut, les caractéristiques des couches incorporées dans les électrodes multi-composantes de l'invention sont choisies de façon à ce qu'elles soient essentiellement transparentes dans le visible.

Selon la seconde variante, les petits éléments de type fibres, particules, grains que l'on incorpore à la couche peuvent être du même métal que celui évoqué par la couche B : Ag, Au, Cu, Al, ou encore à base d'acier, d'alliage au Ni, Cr,

5 Avantageusement, le réseau C selon la troisième variante de l'invention comporte, selon un premier mode de réalisation, une pluralité de bandes conductrices, notamment essentiellement parallèles entre elles et obtenues par sérigraphie à partir d'une suspension pâteuse de métal de type argent et d'une fritte à bas point de fusion dans un liant de type
10 organique. La sérigraphie peut s'effectuer sur un substrat porteur de type verrier, on peut ensuite le recouvrir d'au moins une couche électroconductrice A afin de constituer une électrode selon l'invention. Une variante consiste à faire l'opération inverse, à savoir déposer le réseau C sur la couche électroconductrice A. La technique de dépôt par
15 sérigraphie sur verre est en soi connue pour déposer des réseaux conducteurs pour d'autres applications, et tout particulièrement pour constituer des réseaux chauffants pour vitrage de véhicule, afin de permettre le désembuage ou le dégivrage par effet Joule. Pour plus de détails sur cette technique, on peut se reporter, par exemple, aux brevets
20 FR-1 464 585 et EP-0 785 700. La fonction recherchée étant ici différente, il appartient au spécialiste de déterminer la largeur de bande et l'espacement entre bandes les plus appropriés pour avoir le meilleur compromis entre conductivité et esthétique (par exemple une largeur de bande de 0,1 à 0,5 mm et un espacement entre bandes de 1 à 5 mm).

25 Selon un second mode de réalisation, le réseau C comporte une pluralité de fils conducteurs de type essentiellement métallique, déposés de préférence à la surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique. Comme pour le premier mode de réalisation, on sait par des techniques connues déposer des fils conducteurs sur des films par
30 exemple en polyvinylbutyral, que l'on associe par feuilletage à des verres pour constituer des vitrages feuilletés, le réseau ayant une fonction de désembuage/dégivrage par effet Joule. On peut donc adapter ces techniques, éventuellement en ajustant la configuration, l'espacement, le dimensionnement des fils, pour concevoir un réseau que l'on vient

plaquer, associé au film thermoplastique, à la couche de type A elle-même disposée sur le reste de l'empilement de couches fonctionnelles du système actif, notamment par une technique de feuilletage. Pour plus de détails sur la technique de dépôt de ces fils, on peut se reporter, 5 notamment, aux brevets EP-0 785 700, EP-0 553 025, EP-0 506 521 et EP-0 496 669. Les fils peuvent être déposés sous forme ondulée ou en ligne droite. Schématiquement, le procédé consiste à utiliser un galet de pression chauffé pour presser le fil à la surface du film thermoplastique, galet de pression alimenté en fil à partir d'une bobine d'alimentation grâce 10 à un dispositif guide-fil.

Selon un autre mode de réalisation, le réseau C peut être pris dans un sens plus large, et notamment être bidimensionnel, sous forme de tissu, filet, voile obtenu par tissage ou tricotage, suffisamment fin et/ou de taille de maille suffisamment grande pour ne pas gêner la visibilité. Il 15 peut aussi s'agir d'introduire ce type de matériau entre la feuille à base de polymère thermoplastique qui sert notamment au feuilletage du système et la couche de type A.

Ce type de matériau, souple, peut être obtenu de préférence à partir de fils métalliques, notamment de diamètre compris entre 10 μm et 100 20 μm . La taille des mailles, l'espacement du tricotage, la façon dont le tissage est fait peuvent être modulés de façon appropriée. Ainsi, on préfère des fils de diamètre de 15 à 25 μm , avec une structure de tricot et des espacements inter-mailles de l'ordre de 1 à 3 mm.

Le « réseau » comprend également des couches métalliques 25 suffisamment épaisses pour diminuer fortement la transmission lumineuse, et même pour être opaques, et qui subissent des traitements afin de les rendre discontinues. Il peut s'agir d'un traitement de gravure d'une couche métallique déposée par pulvérisation cathodique, la gravure pouvant être effectuée par laser afin de laisser des « fils » (par exemple de 30 largeur 0,3 mm et distants les uns des autres de 1,5 mm) ou une grille bidimensionnelle. Le métal de la couche peut être de l'acier inox, du cuivre, du cuivre argenté, de l'aluminium, de l'or notamment.

On peut aussi traiter la couche métallique en la perçant d'orifices régulièrement répartis. Cette couche métallique peut également être

remplacée par une feuille métallique percée intercalée entre l'empilement du système actif et l'intercalaire de feuilletage (feuille plus épaisse qu'une couche, par exemple d'une épaisseur de 10 à 100 μm).

On peut aussi adapter la technologie de sérigraphie décrite plus haut, quand le substrat est suffisamment rigide comme du verre, en faisant des rayures peu profondes à la surface du verre par gravure, rayures en forme de lignes parallèles que l'on vient remplir de la pâte de sérigraphie, ce qui conduit à un réseau sérigraphié particulièrement discret et conducteur tout à la fois.

Avantageusement, on peut prévoir que le réseau C bidimensionnel du type grille, tissu, même s'il est auto-supporté, puisse être incrusté à la surface du film de polymère thermoplastique servant au feuilletage du vitrage. Il peut être pré-incrusté, comme les fils conducteurs mentionnés plus haut. Il peut aussi se trouver incrusté dans le film au cours du feuilletage.

Plutôt que de sérigraphier des fils conducteurs, on peut choisir de déposer ces fils, par exemple en tungstène, sur des substrats déjà éventuellement munis d'une couche conductrice du type oxyde métallique dopé, et de les maintenir à la périphérie du vitrage par un adhésif double-face approprié pouvant également jouer le rôle de joint.

Selon un mode de réalisation préféré de la première variante selon l'invention, l'électrode multi-composante comprend au moins une couche A et au moins une couche B en contact électrique, l'une au moins d'entre elles étant éventuellement en contact avec au moins une couche D en matériau diélectrique, l'ensemble des couches A, B et D superposées formant de préférence un empilement de couches en interaction interférentielle. En fait, on peut ici retrouver des empilements de couches assez similaires à ceux utilisés en tant qu'empilement bas-émissif/anti-solaire pour vitrages de bâtiment ou de véhicule, ceux-ci présentant schématiquement des empilements du type :

revêtement diélectrique ① / argent / revêtement diélectrique ②
avec optionnellement à l'interface Ag/diélectrique une couche fine de métal de protection. Le revêtement diélectrique peut être une couche ou une superposition de couches à base d'oxyde métallique (SnO_2 , ZnO , TiO_2 ,

SiO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, ...) ou d'oxynitride ou nitrure de silicium (SiON, Si₃N₄) ou mélange. On peut se reporter, par exemple aux empilements décrits dans les brevets EP-0 611 213, EP-0 678 484 et EP-0 718 200, ou encore ceux équipant les vitrages commercialisés sous le nom de la gamme

5 « Planitherm » par Saint-Gobain Vitrage. Ici, on détourne leur application, et il est donc nécessaire d'adapter ces empilements, une ou des couches d'oxyde dopé conducteur (de type A) venant remplacer l'un et/ou l'autre des revêtements diélectriques ① et ② mentionnés plus haut. Il faut éviter d'interposer des couches isolantes électriquement entre la superposition

10 de couches conductrices et le reste des couches actives du système. Par contre, rien n'empêche d'ajouter à des empilements conducteurs du type (couche A/couche B) ou (couche A/couche B/couche A) des couches en diélectrique, isolant, du côté opposé, du reste des couches fonctionnelles, du côté tourné vers le substrat porteur par exemple. On peut ainsi avoir

15 des empilements de type :

substrat/diélectrique D/couche B (type Ag)/couche A (type ITO)/reste de l'empilement fonctionnel de système actif.

Ces couches D remplissent alors une fonction optique et/ou d'ancrage des couches de type B au substrat et/ou remplissent une

20 fonction de barrière à la migration d'espèces provenant du substrat (par exemple d'alcalins provenant du verre). Comme évoqué plus haut, les matériaux diélectriques peuvent être sous forme d'oxyde, d'oxycarbure ou d'oxynitride de métal ou de silicium ou être à base de nitrure de silicium.

Des exemples de ce type d'électrode sont par exemple ITO/Ag/ITO

25 ou Ag/ITO ou diélectrique/Ag/ITO avec éventuelle interposition de fines couches de métal partiellement oxydées à l'interface Ag/ITO, la seconde couche d'ITO venant protéger la couche d'argent, tout en participant à la conductivité électrique de l'ensemble.

Les électrodes multi-composantes selon l'invention sont munies

30 d'amenées de courant appropriées, de façon connue de l'art, notamment sous forme de clinquants ou de tresses métalliques.

Comme évoqué plus haut, l'invention s'applique notamment à un système électrochrome avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins,

successivement, une première couche électroconductrice, une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que H^+ , Li^+ , OH^- du type matériau électrochrome anodique ou respectivement cathodique, une couche d'électrolyte, une seconde couche
5 électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que H^+ , Li^+ , OH^- du type matériau électrochrome cathodique ou respectivement anodique, et une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des couches électroconductrices sous forme d'une couche A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-
10 composante E.

Elle s'applique également à tout système viologène, avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, un film à propriétés viologènes sous forme d'un
15 polymère, d'un gel ou d'une suspension en milieu liquide, une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des deux couches électroconductrices de type A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

L'invention concerne ainsi tous les types de systèmes « actifs »
20 décrits dans le préambule de la présente demande.

Avantageusement selon l'invention, l'empilement de couches fonctionnelles est disposé entre deux substrats, chacun d'eux pouvant être rigide, du type verre ou polymère rigide comme le polycarbonate ou le PMMA (polyméthacrylate de méthyle), semi-rigide, ou souple du type PET
25 (polyéthylènetéréphtalate), étant de préférence tous transparents. Ils peuvent aussi être absorbants ou non.

L'invention a également pour objet le vitrage incorporant le dispositif/système actif décrit plus haut, ledit dispositif utilisant comme substrat porteur au moins un des substrats rigides constitutifs du vitrage
30 et/ou au moins un substrat souple associé par feuilletage à un des substrats rigides constitutifs dudit vitrage.

L'invention a également pour objet l'utilisation du dispositif et du vitrage décrits plus haut pour faire des vitrages pour bâtiment, notamment des vitrages extérieurs de cloison interne ou de porte vitrée,

ou de toitures, des vitrages équipant les cloisons internes ou les fenêtres ou les toitures de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau, des vitrages d'écran de visualisation du type écran d'ordinateur ou de télévision, écran tactile, des lunettes, des objectifs d'appareils photographiques ou des protections de panneaux solaires.

L'invention a également pour objet l'utilisation du dispositif précédemment décrit pour faire des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie du type batterie, pile à combustible, et les batteries et piles elles-mêmes. En effet, il est tout particulièrement intéressant, pour une application à des batteries, d'utiliser la variante de l'invention consistant à utiliser une électrode comprenant une feuille métallique percée ou grille métallique. Les batteries étant souvent réalisées sur des substrats plastiques assez fins (du type PET d'environ 30 μm), les couches conductrices, si elles sont pliées, risquent de perdre leur continuité électrique. Une « grille » métallique plus épaisse permet de mieux garantir cette continuité.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description faite ci-après de différents modes de réalisation non limitatifs, en référence aux dessins annexés qui représentent :

- ☐ figure 1 : un vitrage viologène selon l'invention
- ☐ figure 2 : un premier vitrage électrochrome de type « tout-solide » selon l'invention,
- ☐ figure 3 : les caractéristiques optiques et électriques du vitrage selon la figure 2,
- ☐ figure 4 : un second vitrage électrochrome de type « tout-solide » selon l'invention.

Toutes les figures sont très schématiques afin d'en faciliter la lecture et ne respectent pas nécessairement l'échelle entre les différents éléments qu'elles représentent.

EXEMPLE 1

Les figures 1a et 1b représentent un système viologène en coupe transversale utilisant une couche « active » 3 à base de polymère du type de celle décrite dans la demande de brevet pré-mentionné EP-0 612 826,

disposée entre deux substrats en verre clair silico-sodo-calcique 1, 5 de 4 mm d'épaisseur. (la figure 1b est une vue en coupe perpendiculaire à la figure 1a).

Les deux substrats 1, 5, préalablement recouverts chacune d'une
5 couche 2, 4 en SnO_2 :F déposée de façon connue par CVD, ont été ensuite chacun muni d'un réseau 6, 7 de bandes conductrices à partir d'une pâte à l'argent par une technique bien connue de sérigraphie. Les bandes conductrices ont une largeur 0,3 mm, sont essentiellement parallèles entre elles et séparées les unes des autres d'une distance d'environ 2 mm.
10 Un joint périphérique 8 assure l'étanchéité du système.

On a ainsi deux électrodes multi-composantes associant un réseau conducteur sérigraphié et une couche en oxyde dopé. Les couches de SnO_2 :F peuvent être remplacées par une couche de d'ITO ou SnO_2 :Sb par exemple, et ont une épaisseur d'environ 400 nm. A noter qu'en ajoutant
15 aussi un réseau sérigraphié amplifiant la conductivité de l'électrode, on peut se permettre de déposer des épaisseurs inférieures de couches conductrices tout en gardant le bénéfice de l'invention, à savoir une diminution du phénomène de front de coloration et un temps de commutation moindre. Diminuer ainsi les épaisseurs de couche de
20 SnO_2 :F (ou d'ITO) permet de diminuer significativement le coût du vitrage actif. Les amenées de courant sont constituées par une sérigraphie perpendiculaire aux bandes conductrices sérigraphiées, parallèles et équidistantes de 2 mm.

EXEMPLE 2

25 La figure 2 représente un mode de réalisation de vitrage électrochrome selon l'invention : il s'agit d'un vitrage électrochrome à structure feuilletée à deux verres, dans une configuration adaptée par exemple à une utilisant en tant que vitrage de toit auto : sont représentés deux verres clairs 21, 22, un système fonctionnel électrochrome 23 de
30 type « tout-solide » constitué de l'empilement de couches fonctionnelles suivant, et une feuille de polyuréthane PU 24 (la feuille de PU peut être remplacée par une feuille d'éthylènevinylacétate EVA ou de polyvinylbutyral PVB) :

➡ une première couche électroconductrice 25 en SnO_2 :F de 400 nm

déposée par CVD sur le verre 22,

➡ une première couche 26 de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium (hydraté) IrO_xH_y de 40 nm, (elle peut être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté),

5 ➡ une couche 27 en oxyde de tungstène de 100 nm,

➡ une seconde couche 28 en oxyde de tantale hydraté de 100 nm,

➡ une seconde couche 29 de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène H_xWO_3 de 370 nm,

➡ une seconde couche 30 d'ITO de 50 nm.

10 L'ensemble verre 22/système fonctionnel 23 est ensuite feuilleté au verre 21 par l'intermédiaire de la feuille 24 en PU d'épaisseur 1,24 mm au moins qui a été fonctionnalisée par dépôt d'un réseau 31 de fils métalliques parallèles entre eux et linéaires. (Il peut aussi s'agir d'une feuille d'EVA ou de PVB, comme dit plus haut, par exemple d'une
15 épaisseur de l'ordre de 0,76 mm).

Le dépôt du réseau se fait de manière connue par le procédé décrit dans les brevets mentionnés plus haut. Les amenées de courant sont, de manière connue, deux clinquants disposés sur les bords opposés de la feuille 24 en PU, appliqués à l'aide d'un fer à souder. Il peut par exemple
20 aussi s'agir de tresses de fils métalliques. Le contact électrique entre ces amenées de courant (non représentées) et la couche électroconductrice sous-jacente est obtenu par pression, lors du feuilletage.

Le vitrage utilise donc une électrode standard sur le verre 22, à savoir une monocouche de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (ou d'ITO par exemple) et une seconde
25 électrode selon l'invention associant une couche électroconductrice en ITO avec un réseau de fils métalliques. Comme dans l'exemple 1, cette configuration permet d'utiliser des couches d'ITO du côté du film en PU plus minces que ce qui serait nécessaire en l'absence du réseau conducteur 31. Ce réseau est par exemple constitué de fils parallèles
30 linéaires, en tungstène ou en cuivre, éventuellement recouverts de graphite, d'un diamètre moyen de 25 μm (par exemple entre 10 et 50 μm). Chaque ligne est espacée de la ligne adjacente d'une distance de 2 mm (par exemple entre 1 et 5 mm). Ce dimensionnement est approprié pour que le réseau, bien que visible de très près, reste très discret et même

indiscernable à l'état coloré, exigence esthétique suffisante dans le cadre d'un vitrage de toit auto.

La figure 3 donne des indications sur le comportement optique et électrique d'un vitrage selon cet exemple, de dimensions 35 x 35 cm².

5 Le graphe 3 caractérise l'aspect optique et le comportement électrique du vitrage pendant une commutation. L'abscisse correspond au temps T exprimé en secondes et l'ordonnée (à gauche) à la valeur de transmission lumineuse T_L exprimée en % et à droite à l'intensité i en mA aux bornes du vitrage. La courbe C1 correspond à la modification T_L au
10 bord du vitrage, et la courbe C2 à la modification de T_L au centre du vitrage. On peut vérifier que ces deux courbes sont (quasiment) superposées, ce qui prouve l'absence ou la quasi absence de front de coloration. La courbe C3 montre l'évolution de l'intensité i du courant.

EXEMPLE 3

15 La figure 4 représente une autre variante de vitrage électrochrome « tout-solide » selon l'invention. On retrouve, comme à la figure 2 et à l'exemple 2, deux verres 21, 22 associés par feuilletage à l'aide d'un film 24 en PU (ou PVB : polyvinylbutyral), la couche 26 en matériau électrochrome anodique, la couche 29 en matériau électrochrome
20 cathodique séparées par les couches 27, 28, formant l'électrolyte. Par contre, l'électrode 25' disposée sur le verre 22 est maintenant constituée d'un empilement de couches comprenant une couche 25(a) en SnO₂ de 34 nm, surmontée d'une couche 25(b) en argent de 10 nm, elle-même surmontée d'une couche 25(c) en ITO de 50 nm. Ce tri-couche est obtenu
25 par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, de manière connue. Optionnellement, la couche 25(b) en argent est munie d'une couche mince en métal 25(d) destinée à la protéger lors du dépôt de la couche 25(c) en ITO, lorsque celle-ci est déposée en mode réactif en présence d'oxygène.

30 On a ainsi un empilement rendu très conducteur par la présence de la couche d'Ag, dont on abaisse la réflexion lumineuse grâce à la couche de SnO₂ sous-jacente et à la couche d'ITO qui la surmonte, qui servent de couches antireflet, par un choix approprié de leurs épaisseurs. A noter qu'ici il est nécessaire que la couche 25(c) sur l'argent soit conductrice,

pour assurer une mise sous tension du reste des couches fonctionnelles du système, ce qui n'est pas nécessaire pour la couche 25(a) sous l'argent, qui a essentiellement un rôle optique et qui est un diélectrique isolant. On peut bien sûr prévoir de la remplacer (totalement ou partiellement) par de l'ITO ou du SnO_2 :F pour lui conserver son rôle optique tout en renforçant encore la conductivité de l'ensemble des couches 25(a), 25(b), 25(c) de l'électrode multi-composante.

La seconde électrode 30' est également un empilement multicouches, par exemple déposé par pulvérisation cathodique et composée d'une première couche 30(a) en ITO de 50 nm, d'une seconde couche 30(b) en argent de 10 nm et enfin d'une troisième couche 30(c) en ITO de 34 nm. Ici, il est préférable que la couche 30(a) et la couche 30(c) soient conductrices, bien qu'elles remplissent le même rôle optique vis-à-vis de la couche d'Ag 31(a) que les couches 25(a) et 25(c) vis-à-vis de la couche d'argent 25(b), car il est plus simple de terminer l'empilement par une couche conductrice pour y apposer les éléments de connectique, qui sont ici des clinquants métalliques disposés sur la feuille de polymère servant d'intercalaire de feuilletage.

Avant l'invention, un tel système fonctionnait avec une première couche d'ITO (côté verre 21) de 150 nm et une seconde couche d'ITO (côté PU 24) de 300 nm. On voit donc que l'invention permet d'utiliser des couches d'ITO ou de SnO_2 :F bien plus fines, ce qui a un impact non négligeable sur le coût du vitrage final. L'invention permet aussi d'utiliser des couches d'Ag, très performantes électriquement, sans en avoir les inconvénients connus (aspect optique très réfléchissant, certaine fragilité, ...).

REVENDICATIONS

1. Dispositif électrochimique, notamment système électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche A électroconductrice à base d'oxyde(s) métallique(s) et au moins une couche F électrochimiquement active, *caractérisé en ce que* ladite couche A fait partie d'une électrode multi-composante E associant à la couche A au moins un matériau B plus conducteur qu'elle et/ou au moins un réseau C de fils conducteurs ou de bandes conductrices.

2. Dispositif selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* le matériau B est sous forme d'au moins une couche associée à la couche A, en contact électrique avec elle.

3. Dispositif selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* le matériau B est incorporé dans la couche A, notamment sous forme de fibres, de particules.

4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la (les) couche(s) A est (sont) à bases d'oxydes métalliques dopés choisis parmi un au moins des oxydes dopés suivants : oxyde d'étain dopé, notamment au fluor ou à l'antimoine, oxyde de zinc dopé, notamment à l'aluminium, à l'étain, au fluor, oxyde d'indium dopé, notamment à l'étain ITO.

5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le matériau B est essentiellement métallique, notamment à base de métaux ou de leurs alliages comme Ag, Au, Cu, Al, des alliages d'Ag avec un autre métal notamment le nickel ou le titane.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* ladite électrode multi-composante E est essentiellement transparente dans le visible.

7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* ledit réseau C comporte une pluralité de bandes conductrices, notamment essentiellement parallèles entre elles, obtenues par sérigraphie à partir d'une suspension pâteuse de métal de type argent et d'une fritte à bas point de fusion dans un liant de type organique.

8. Dispositif selon la revendication 7, *caractérisé en ce que* le réseau C est sérigraphié sur le substrat porteur de type verrier puis recouvert d'au moins une couche électroconductrice A afin de constituer une électrode E ou est déposé sur la couche électroconductrice A recouvrant le substrat porteur.

9. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisé en ce que* le réseau C comporte une pluralité de fils conducteurs sous forme de fils essentiellement métalliques déposés en surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique.

10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisé en ce que* le réseau C est à base d'un tissu, filet, voile métallique, notamment obtenu à partir de fils métalliques de diamètre compris entre 10 et 100 μm , et de préférence déposé en surface d'une feuille à base de polymère de type thermoplastique.

11. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisé en ce que* le réseau C est obtenu par gravure ou perçage d'une couche métallique ou d'une feuille métallique.

12. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'électrode multi-composante E comprend au moins une couche A et au moins une couche B en contact électrique, l'une au moins de ces couches étant éventuellement en contact avec au moins une couche D en matériau diélectrique, l'ensemble des couches A, B et D formant de préférence un empilement de couches en interaction interférentielle.

13. Dispositif selon la revendication 12, *caractérisé en ce que* la ou les couche(s) D ont une fonction optique et/ou d'ancrage des autres couches B au substrat porteur et/ou une fonction de barrière à la migration d'espèces provenant du verre du type alcalins, notamment sous forme d'oxyde, oxycarbure ou oxynitride de métal ou de silicium ou nitride de silicium.

14. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la ou les électrode(s) E multi-composante(s) comprend (comprennent) la séquence ITO/Ag/ITO ou Ag/ITO avec interposition éventuelle de fines couches de métal partiellement oxydé à

l'interface Ag/ITO.

15. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la ou les électrode(s) E multi-composante(s) est (sont) munie(s) d'amenées de courant, notamment sous forme de clinquants ou de tresses en métal.

16. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il s'agit* d'un système électrochrome, notamment un système électrochrome « tout-solide » ou « tout-polymère », avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que H^+ , Li^+ , OH^- du type matériau électrochrome à coloration anodique ou respectivement cathodique, une couche d'électrolyte, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que H^+ , Li^+ , OH^- du type matériau électrochrome à coloration cathodique ou respectivement anodique, et une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des deux couches électroconductrices sous forme d'une couche A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

17. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 15, *caractérisé en ce qu'il s'agit* d'un système viologène, avec au moins un substrat porteur et un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice, un film à propriétés viologènes sous forme d'un polymère, d'un gel ou d'une suspension en milieu liquide, une seconde couche électroconductrice, avec au moins une des deux couches électroconductrices de type A à base d'oxyde(s) métallique(s) et faisant partie d'une électrode multi-composante E.

18. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'empilement de couches fonctionnelles est disposé entre deux substrats, chacun d'eux pouvant être rigide, du type verre ou polymère rigide comme le polycarbonate ou le PMMA, semi-rigide, ou souple du type PET, et étant de préférence tous transparents, absorbants

ou non.

19. Vitrage *caractérisé en ce qu'il* incorpore le dispositif selon l'une des revendications précédentes, ledit dispositif utilisant comme substrat porteur au moins un des substrats rigides constitutifs du vitrage
5 et/ou au moins un substrat souple associé par feuilletage à un des substrats rigides constitutifs dudit vitrage.

20. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 18 ou du vitrage selon la revendication 19 pour faire des vitrages pour bâtiment, notamment des vitrages extérieurs ou de cloison interne ou de porte vitrée
10 ou de toitures, des vitrages équipant les cloisons internes ou les fenêtres ou les toitures de moyens de transport du type train, avion, voiture, bateau, des vitrages d'écran de visualisation du type écran d'ordinateur ou de télévision, écran tactile, pour faire des lunettes ou des objectifs d'appareils photographiques ou des protections de panneaux solaires.

15 21. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 18 pour faire des dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie du type batterie, pile à combustible.

1/3

FIG.1A

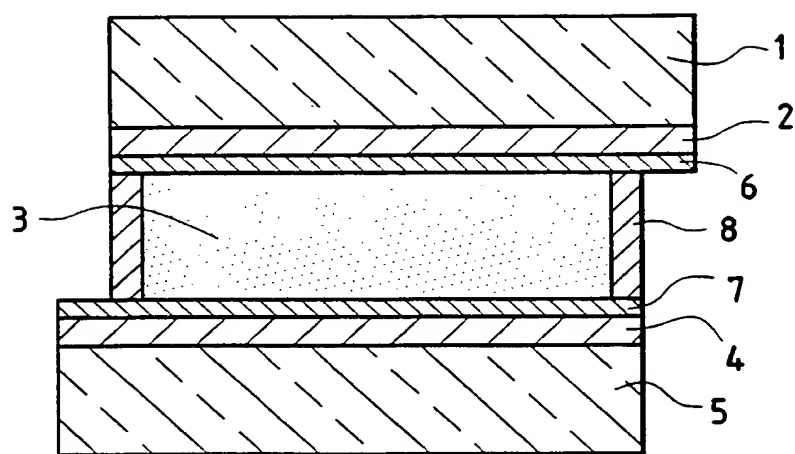


FIG.1B

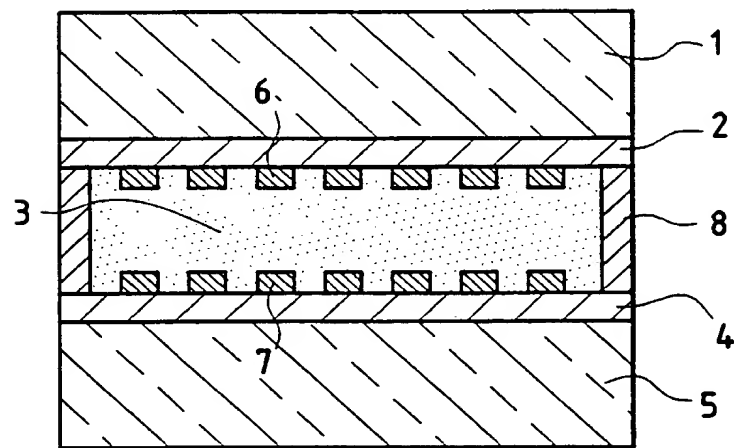


FIG.1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/3

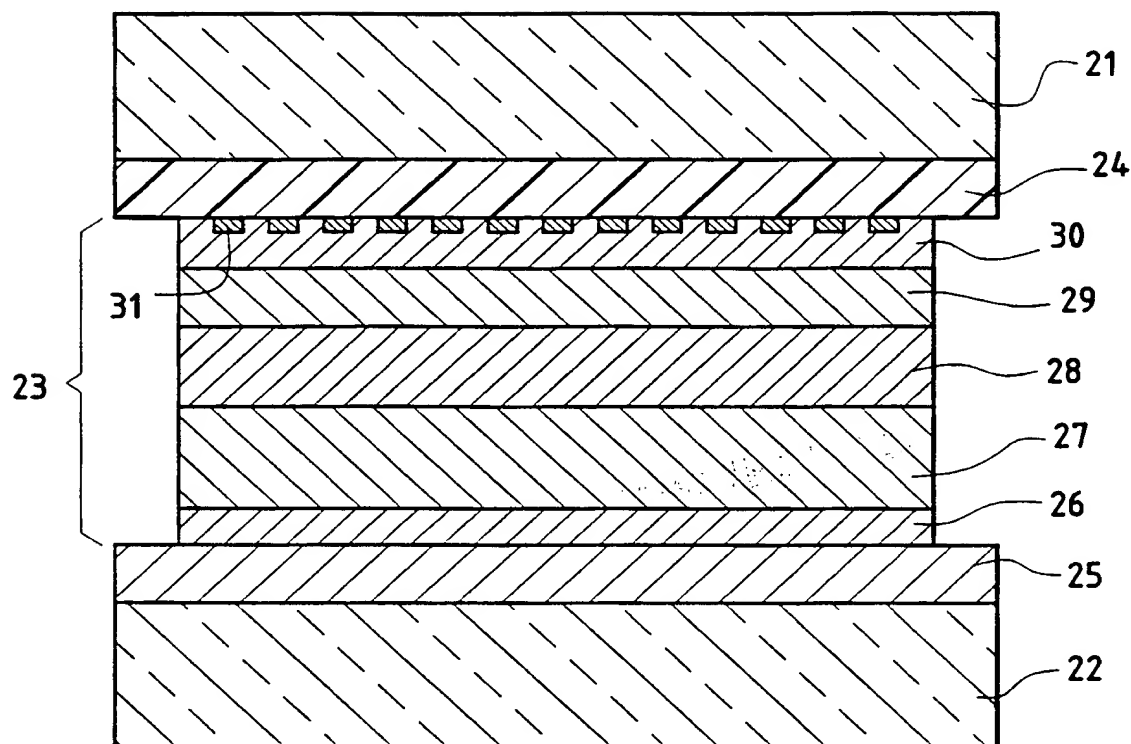


FIG. 2

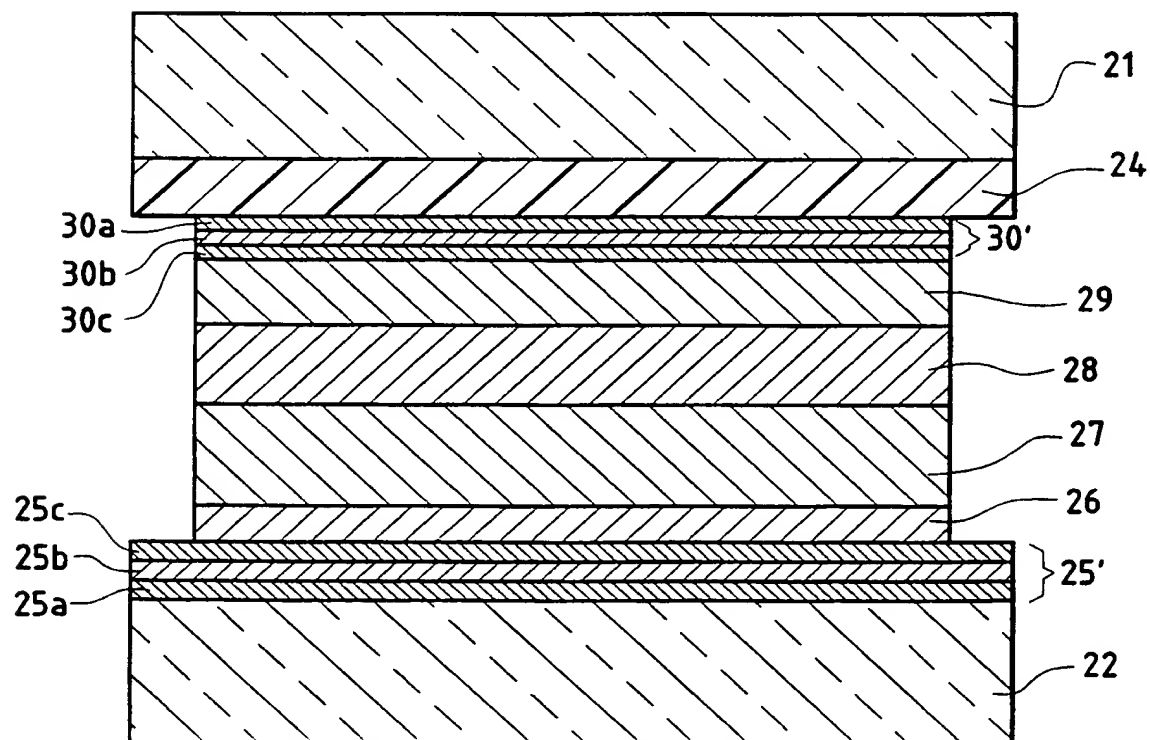
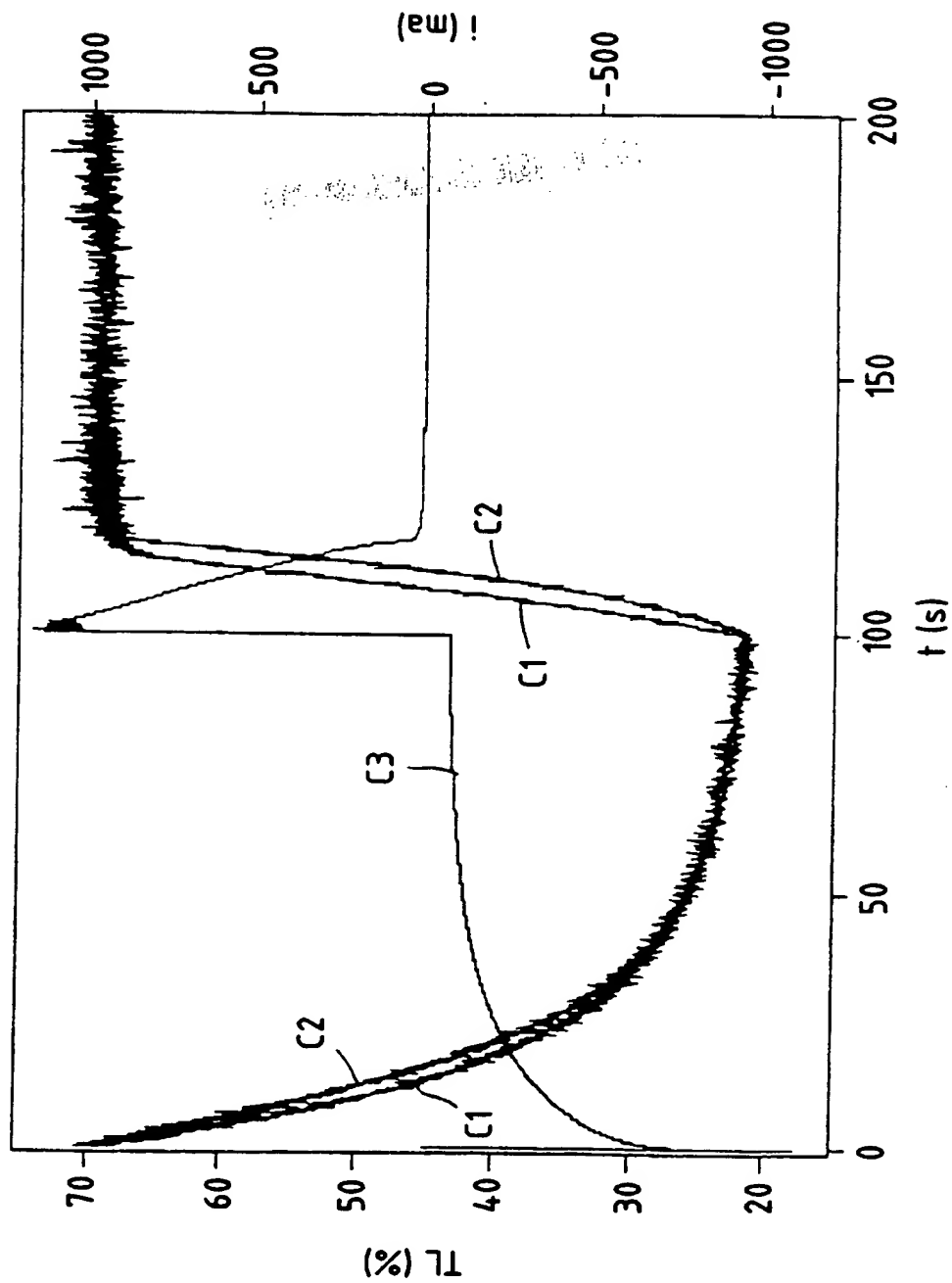


FIG. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/3

FIG.3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G02F1/153 G02F1/153 H01M4/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02F H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 874 229 A (ITO TOSHIYASU ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) the whole document	1,3-10, 16,18,20
X	WO 92 18896 A (MARTIN MARIETTA CORP) 29 October 1992 (1992-10-29) page 8, line 13 -page 11, line 19; figures 1,2; example 1 -/--	1,3-6, 11,14, 16-21



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 2000

Date of mailing of the international search report

28/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stang, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00675

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 400 797 A (FORD MOTOR CO ; FORD FRANCE (FR); FORD WERKE AG (DE)) 5 December 1990 (1990-12-05) column 4, line 49 - column 5, line 1	1, 4-8, 16, 18-20
Y	column 6, line 3 - line 17 column 7, line 38 - column 8, line 22 column 8, line 52 - column 9, line 7; figure 2	2, 12, 13, 17
X	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 133 (P-129), 20 July 1982 (1982-07-20) -& JP 57 056824 A (SHARP CORP), 5 April 1982 (1982-04-05) abstract	1, 2
Y	----- WO 94 15247 A (SUN ACTIVE GLASS ELECTROCHROMI) 7 July 1994 (1994-07-07) page 14 - page 15, paragraph 1 page 17, line 36 - page 18, line 11; figure 3	2, 12, 13
Y	----- WO 93 21557 A (SUN ACTIVE GLASS ELECTROCHROMI) 28 October 1993 (1993-10-28) page 14, line 6 - line 28	2, 12, 13
Y	----- EP 0 612 826 A (DONNELLY CORP) 31 August 1994 (1994-08-31) cited in the application page 13, line 54 - page 14, line 46 page 3, line 54 - page 4, line 13 page 23, line 28 - page 24, line 4 page 25, line 36 - line 42; figure 1	17
A	----- US 4 326 017 A (WILL FRITZ G) 20 April 1982 (1982-04-20) column 2, line 5 - column 3, line 35 -----	1, 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4874229 A	17-10-1989	US 4933050 A	12-06-1990
WO 9218896 A	29-10-1992	US 5293546 A	08-03-1994
EP 0400797 A	05-12-1990	CA 2015801 A	30-11-1990
JP 57056824 A	05-04-1982	NONE	
WO 9415247 A	07-07-1994	AU 675822 B	20-02-1997
		AU 5874394 A	19-07-1994
		BR 9307735 A	31-08-1999
		CA 2149878 A	07-07-1994
		EP 0676059 A	11-10-1995
		JP 8505242 T	04-06-1996
		RU 2117972 C	20-08-1998
		US 5724177 A	03-03-1998
		US 5757537 A	26-05-1998
WO 9321557 A	28-10-1993	US 5404244 A	04-04-1995
		AU 4048893 A	18-11-1993
		BR 9306215 A	23-06-1998
		CA 2133755 A,C	11-10-1993
		EP 0725944 A	14-08-1996
		JP 7505965 T	29-06-1995
		RU 2117971 C	20-08-1998
		US 5659417 A	19-08-1997
		US 5699192 A	16-12-1997
EP 0612826 A	31-08-1994	EP 1004649 A	31-05-2000
		JP 7070218 A	14-03-1995
		US 6002511 A	14-12-1999
		US 5910854 A	08-06-1999
US 4326017 A	20-04-1982	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)